

第八章

气体动理论

第8章 气体动理论

热学：研究热现象及其规律的理论

研究方法 { 宏观的热力学 热力学系统(系统), 由大量微观粒子组成的
 微观的统计力学

微观量：粒子质量, 速度, 能量 宏观物体或物体系

宏观量：压强, 温度, 体积

8.1 平衡态理想气体物态方程

1. 物质微观特征

- ① 物质由大量分子组成: 阿伏伽德罗常量 $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$
- ② 分子处于永不停息的无规则运动中: 布朗运动
- ③ 分子之间进行着频繁碰撞 $r_0 \approx 10^{-10} \text{m}$
- ④ 分子之间存在相互作用力 $r > 10^{-9}$ 忽略

2. 气体的状态参量 (宏)

1. 压强 p $1 \text{Pa} = 1 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 标准大气压: 45°C , 海平面
 $1 \text{atm} = 1.01 \times 10^5 \text{Pa}$

2. 体积 V 几何描述 $1 \text{m}^3 = 10^3 \text{L}$

3. 温度 T 热学描述 (K) 开尔文 $T = 273.15 + t$

3. 气体系统的平衡态

不受外界影响, 达到稳定宏观性质, 为平衡态

(p, V, T) 特点: 单一性 稳定性 自发过程的终点 热平衡

4. 理想气体状态方程

$$pV = \nu RT = \frac{m}{\mu} RT \quad \text{气体质量 } m, \text{ 摩尔质量 } \mu$$

物质特性 R : 普适气体常量 $R = 8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

物态方程 $p = nkT$ $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

气体分子数 $n = N/V$ 玻耳兹曼常量

理想气体分子模型

1. 分子看作质点
2. 除分子碰撞瞬间外, 忽略分子间的相互作用
3. 碰撞均为完全弹性碰撞
4. 气体分子在运动中遵从经典力学

8.2 理想气体的压强和温度

1. 理想气体的压强公式

$$p = m \sum_i n_i \bar{v}_{ix}^2 \quad \therefore p = nm \bar{v}_x^2$$

各向均等 $\therefore \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 \quad \therefore p = \frac{1}{3} nm \bar{v}^2$

$$\therefore p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k \quad \bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad \text{平均平动动能}$$

把宏观量压强和微观量分子平均动能联系

$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$, 处于平衡态时的理想气体, $\bar{\epsilon}_k$ 与 T 成正比

温度标志着物体内部分子热运动的剧烈程度, 是大量分子热运动的平均平动动能的量度

2. 温度的微观解释

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad \sqrt{v^2} \text{ 方均根速率, 统计平均值}$$

8.3 能量均分定理 理想气体的内能

1. 自由度: (坐标数)

质点的自由度: 线 - 面 - 空间三

自由刚体有6个自由度: 3平动自由度确定质心位置, 3转动自由度
确定通过质心轴线的方位 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$

当刚体受到限制时, 其自由度也会减少

关于非刚体的物体

1. 单原子分子: 3个平动自由度

2. 非刚性的双原子分子 $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2$: 3平动 2转动 1振动

3. 刚性双原子分子: O_2 : 3平动 2转动

4. 刚性多原子分子: 材料不同

2. 能量均分定理

在温度为 T 的平衡态下, 分子的每个自由度都具有相同的平均动能, 为 $\frac{1}{2} kT$

t : 平动自由度 r : 转动自由度 s : 振动自由度

$$\text{分子平均动能 } \bar{\epsilon}_k = \frac{t}{2} kT + \frac{r}{2} kT + \frac{s}{2} kT = \frac{1}{2} (t+r+s) kT$$

3. 理想气体的内能

内能: 动能 + 分子间势能 + 原子间振动势能

理想气体内能: 无分子间势能 $\bar{\epsilon}_p = \frac{s}{2} kT$

分子平均能量 $\bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_p = (t+r+s) \frac{1}{2} kT$

\therefore 质量为 M , 摩尔质量为 μ 的理想气体内能:

$$U = \frac{M}{\mu} N_A \bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \frac{M}{\mu} (i+s) RT \quad (i=t+r+s)$$

$$dU = \frac{1}{2} \frac{M}{\mu} (i+s) R dT$$

1 mol 单原子分子 $U = \frac{3}{2} RT$ 1 mol 双原子分子 (非刚性) $U = \frac{7}{2} RT$ 1 mol 刚性双原子分子 $U = \frac{5}{2} RT$

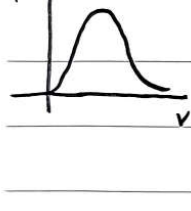
8.4 麦克斯韦速率分布律

1. 速率分布函数 $f(v) = \frac{dN}{N dv}$ $f(v) dv = \frac{dN}{N}$

$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \frac{\Delta N}{N}$, 分布在 $v_1 - v_2$ 的分子数占总分子数的比例

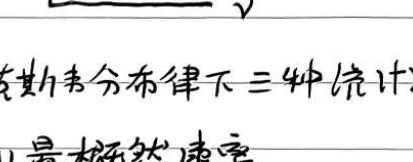
归一化条件 $\int_0^\infty f(v) dv = 1$ $f(v)$: 概率密度

2. 麦克斯韦速率分布函数



$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

k : 玻耳兹曼常量 m : 单分子质量 T : 温度



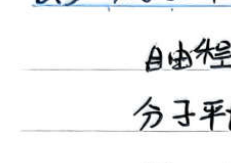
3. 麦克斯韦分布律下三种统计速率

(1) 最概然速率

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$(2) \text{平均速率 } \bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$(3) \text{方均根速率 } \sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv}$$



$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

8.5 分子的平均碰撞频率和平均自由程

自由程: 分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程

分子平均自由程: 分子平均碰撞次数: 一分子和其它分子碰撞次数

简化模型: (1) 分子刚性小球 (2) 直径 d (3) 其它分子静止, 一个运动 μ

单位时间平均碰撞次数 $\bar{z} = \pi d^2 \mu n$ 考虑其他分子运动 $\mu = \sqrt{2} \bar{v}$

$$\therefore \text{分子平均碰撞次数 } \bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n$$

$$\text{平均自由程 } \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}})$$

分子平均平动动能

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

(1) 温度是分子平均平动动能的量度

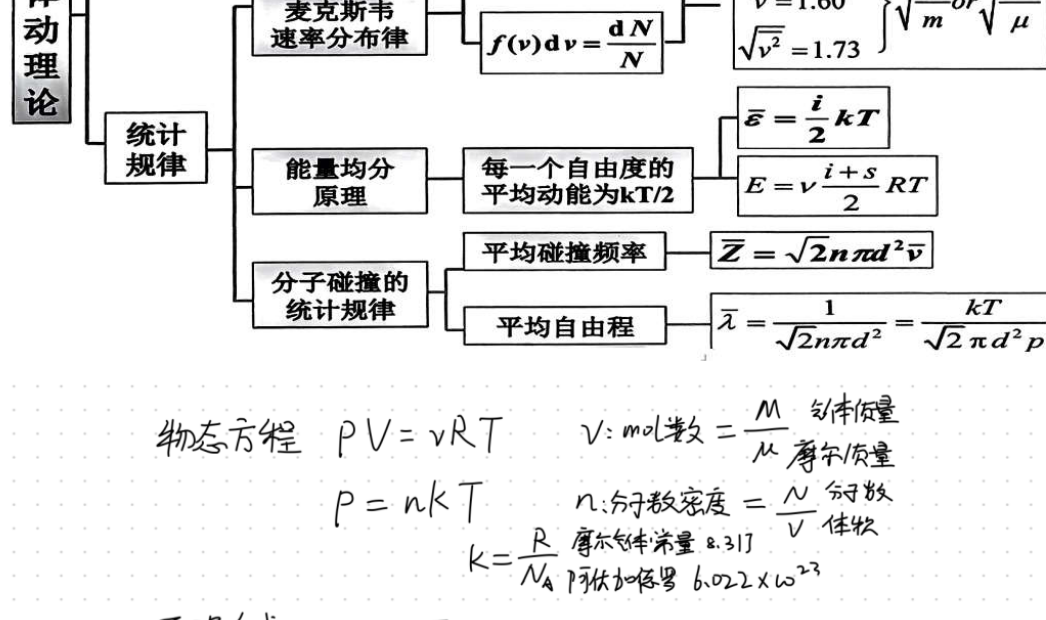
(2) 温度是大量分子的集体表现

(3) 在同一温度下各种气体分子平均动能相等

热运动与宏观运动:

温度反映分子无规则运动, 和物体整体运动无关

物体的整体运动是其中所有分子的一种有规则运动的表现



物态方程 $pV = \nu RT$ ν : mol数 $= \frac{M}{\mu}$ 摩尔质量

$$p = nkT \quad n: \text{分子数密度} = \frac{N}{V} \quad \text{分子数}$$

$$k = \frac{R}{N_A} \quad \text{普适气体常量 } 8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

压强公式 $p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$ n : 分子数密度 $\bar{\epsilon}_k$: 平均平动动能

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$\sqrt{v^2} \text{ 方均根速率 } = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

$$\text{分子平均内能} = \text{分子平均动能} + \text{分子间势能} = \frac{1}{2} (t+r+s) kT$$

$$\frac{1}{2} (t+r+s) kT \quad \frac{1}{2} s kT \quad \frac{3}{2} RT / \frac{5}{2} RT / \frac{7}{2} RT$$

$$\text{速率分布 } f(v) = \frac{dN}{N dv} \quad f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

$$\sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad T_2 > T_1 \quad \text{最概然速率 } v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\text{平均速率 } \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\text{方均根速率 } \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\text{平均自由程 } \bar{\lambda} = kT / \sqrt{2} \pi d^2 p$$